

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 028 103 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
16.08.2000 Patentblatt 2000/33

(51) Int. Cl.⁷: **C07C 67/00**, **C07C 69/017**,
C07C 69/16

(21) Anmeldenummer: **00101759.9**

(22) Anmeldetag: **28.01.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **11.02.1999 DE 19905685**

(71) Anmelder:
Degussa-Hüls Aktiengesellschaft
60287 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• **Krill, Steffen, Dr.**
67346 Speyer (DE)
• **Huthmacher, Klaus, Dr.**
63584 Gelnhausen (DE)

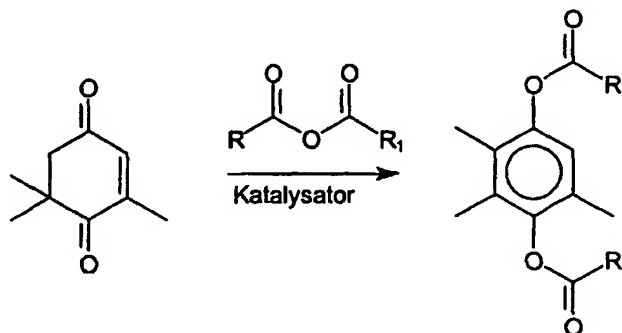
(54) Verfahren zur Herstellung von 2,3,5-Trimethylhydrochinondiestern

(57) Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von 2,3,5-Trimethylhydrochinondiestern durch Umlagerung von 2,6,6-Trimethylcyclohex-2-en-1,4-dion (4-Oxo-Isophoron, Ketoisophoron) in Gegenwart eines gelösten, sauren Katalysators und eines Acylierungsmittels, wie zum Beispiel Carbonsäureanhydriden oder Carbonsäurehalogeniden. Der 2,3,5-Trimethylhydrochinondiester kann gegebenenfalls anschließend zum freien 2,3,5-Trimethylhydrochinon (TMHQ) verseift werden, das ein wertvoller Baustein bei der Synthese von Vitamin E ist.

EP 1 028 103 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von 2,3,5-Trimethylhydrochinondiestern durch Umlagerung von 2,6,6-Trimethylcyclohex-2-en-1,4-dion (4-Oxo-Isophoron, Ketoisophoron) in Gegenwart eines gelösten, sauren Katalysators und eines Acylierungsmittels, wie zum Beispiel Carbonsäureanhydriden oder Carbonsäurehalogeniden. Der 2,3,5-Trimethylhydrochinondiester kann gegebenenfalls anschließend zum freien 2,3,5-Trimethylhydrochinon (TMHQ) verseift werden, das ein wertvoller Baustein bei der Synthese von Vitamin E ist.



Stand der Technik

[0002] 2,3,5-Trimethylhydrochinondiester und das entsprechende TMHQ sind wichtige Zwischenprodukte, die bei der Produktion von Vitamin-E bzw. Vitamin-E-Acetat verwendet werden. Neben den bekannten Herstellungsverfahren aus aromatischen Ausgangsmaterialien kann 2,3,5-Trimethylhydrochinon aus einer nichtaromatischen Verbindung, dem 2,6,6-Trimethylcyclohex-2-en-1,4-dion, durch Umlagerung unter acylierenden Bedingungen und anschließender Hydrolyse hergestellt werden.

[0003] In der Patentschrift DE 26 46 172 C2 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem 2,6,6-Trimethylcyclohex-2-en-1,4-dion in der Dampfphase bei hoher Temperatur in Kontakt mit einem sauren Katalysator direkt zu Trimethylhydrochinon umgelagert wird. Allerdings ist die Ausbeute bei diesem Verfahren nur gering (50 % bei 30 % Umsatz). Wird die Aromatisierung von 2,6,6-Trimethylcyclohex-2-en-1,4-dion in Gegenwart eines Acylierungsmittels durchgeführt, so werden Trimethylhydrochinondiester erhalten, die durch anschließende Hydrolyse zum Trimethylhydrochinon führen.

[0004] So wird beispielsweise gemäß Bull. Korean. Chem. Soc. 1991, 12, 253 die Umlagerung in 5 %-iger Lösung in Acetanhydrid durch Zugabe von fünf Äquivalenten konzentrierter Schwefelsäure durchgeführt. Der Trimethylhydrochinondiester wird dabei lediglich mit 30 % Ausbeute erhalten.

[0005] In einem weiteren Verfahren gemäß DE-OS 2 149 159 kann 2,6,6-Trimethylcyclohex-2-en-1,4-dion in Gegenwart von Acetanhydrid in einer durch Protonen- oder Lewisäurenkatalysierten Umlagerung zu Trimethylhydrochinondiacetat umgewandelt werden, welches anschließend zu Trimethylhydrochinon verseift wird.

[0006] Obwohl Ausbeuten und Umsätze von Ketoisophoron nach dieser Verfahrensweise mäßig bis gut sind (maximal 66 % TMHQ-Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Ketoisophoron), werden große Mengen an starken Säuren (bis 150 mol% bezogen auf Ketoisophoron) und große Überschüsse an Acetanhydrid (5 - 10 Mol Ac_2O /1 Mol Ketoisophoron) verwendet, was das Verfahren aus technischer Sicht wenig attraktiv macht.

[0007] Nach einem neueren Verfahren (DE-OS 196 27 977) wird Ketoisophoron in Gegenwart eines nur doppelt stöchiometrischen Acetanhydridäquivalents mit homogen gelösten Supersäuren ($H_0 < -11,9$) als Katalysatoren in flüssiger Phase umgesetzt. Besonders hohe Selektivitäten werden mit Trifluormethansulfonsäure, Chlorsulfonsäure und Oleum verschiedener SO_3 -Konzentrationen erreicht. Nachteilig an diesem Verfahren ist die Verwendung der beschriebenen Katalysatoren, deren Korrosivität erhebliche Werkstoffprobleme mit sich bringt. Die Verwendung von Trifluormethansulfonsäure als Katalysator ist teuer und aufwendig, die Handhabung kompliziert und eine Recyclierung des Reagenzes nur bedingt möglich.

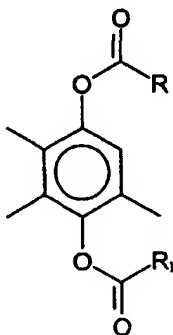
Aufgabe

[0008] Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von 2,6,6-Trimethylcyclohex-2-en-1,4-dion-diestern zu finden, das insbesondere unter Verwendung eines leicht handhabbaren, wirtschaft-

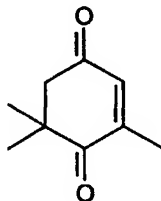
lichen Katalysators abläuft. Aus den Estern sind gegebenenfalls die entsprechenden Hydrochinone durch Hydrolyse zu gewinnen.

Lösung der Aufgabe

[0009] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Trimethylhydrochinondiestern,



[0010] R, R1 gleich oder verschieden, durch Umsetzung von 2,6,6-Trimethyl-cyclohex-2-en-1,4-dion (Ketoisophoron oder KIP)



mit einem Acylierungsmittel in Gegenwart katalytischer Mengen einer Protonensäure, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ortho-Borsäure und/oder Borsäureanhydrid einerseits und eine oder mehrere Carbonsäure(n), ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxycarbonsäuren, der Di- oder Tricarbonsäuren, die gegebenenfalls auch Hydroxygruppen enthalten, andererseits einsetzt.

[0011] Dieses kombinierte Katalysatorsystem ist wirtschaftlich außerordentlich günstig und zusätzlich leicht handhabbar.

[0012] Gleichzeitig sind Ausbeuten und Selektivitäten mit den aus dem Stand der Technik bekannten als gleichwertig einzustufen.

[0013] Die Wirkung des Katalysatorsystems beruht auf einer sich aus der Bor-haltigen Verbindung einerseits und den eingesetzten Carbonsäuren andererseits in situ bildenden Katalysatorspezies, deren pK_S -Wert niedriger ist als der pK_S -Wert von Borsäure.

[0014] Diese Katalysatorkombination wird bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 10 mol%, bezogen auf das eingesetzte Ketoisophoron, verwendet. Sie liegt gelöst in dem Reaktionsgemisch vor.

[0015] Als Borsäurederivat können verschiedenste Borverbindungen eingesetzt werden, insbesondere Borsäuretriestere, Boroxide und Borsäure, wobei als besonders bevorzugter Katalysator Borsäure eingesetzt wird. Als Cokatalysator können verschiedene oligofunktionelle Verbindungen eingesetzt werden, die mit Borsäurederivaten unter Erhöhung der Borkoordinationssphäre stabile komplexe Borsäuren bilden, deren Säurestärke stärker als die der entsprechenden freien Borsäure ist.

[0016] Das Verhältnis von Borkomponente und Cokatalysator kann in Bereichen zwischen 1 : 1 bis 1 : 10 (Molverhältnis) variiert werden, wobei bei bifunktionellen Cokatalysatoren ein Verhältnis von 1 : 2 besonders bevorzugt wird. Die aktive Katalysatorspezies entsteht in situ durch Reaktion des binären Katalysatorsystems aus Borsäurederivat einerseits und dem Cokatalysator andererseits in Gegenwart des Acylierungsmittels.

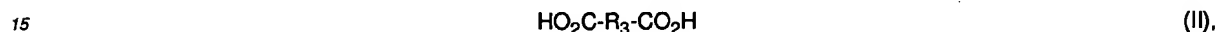
[0017] Als Cokatalysatoren werden insbesondere Hydroxysäuren der allgemeinen Formel

bezeichnet, in der bedeuten:

- 5 R₂: Aryl, insbesondere Phenylen, Naphtyl, jeweils durch OH substituiert, HO-(CH₂)_o-, CH₃(CHOH)_n(CH₂)_m- mit m eine ganze Zahl von 0 bis 20, insbesondere 0 bis 8, und
 n: eine ganze Zahl von 1 bis 5, insbesondere 1 bis 4,
 o: eine ganze Zahl von 1 bis 6

10 [0018] Zu den besonders geeigneten Hydroxycarbonsäuren zählen Glykolsäure, Milchsäure, Mandelsäure, Weinsäure (unabhängig von der Konfiguration), Zitronensäure, insbesondere Salicylsäure oder Acetylsalicylsäure, aber auch Hydroxygruppen enthaltende Aminosäuren wie Serin oder Threonin und Aldonsäure.

[0019] Bevorzugt eingesetzt werden auch Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel



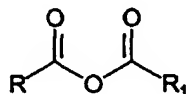
in der bedeuten:

- 20 R₃: Aryl, insbesondere Phenylen, Naphtyl, (CH₂)_m, wobei m dieselbe Bedeutung wie oben hat, oder (CH₂)_m(CHX)_o, wobei o einer ganzen Zahl von 1 bis 5 entspricht, mit X: OH, H oder (CH₂)_p-(CX)(COOH)- (CH₂)_p mit p = 1 bis 3 oder Alkenyl mit C₂ bis C₆.

25 [0020] Besonders geeignet sind Oxalsäure, Malonsäure, Apfelsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, insbesondere Oxalsäure, sowie aromatische Dicarbonsäuren wie Phtalsäure, Isophtalsäure und Terephtalsäure und 2,6-Naphtalincarbonsäure oder Tricarbonsäuren wie Trimesinsäure oder die Zitronensäure, sowie ungesättigte Dicarbonsäuren wie Fumarsäure und Maleinsäure, aber auch Polyhydroxydicarbonsäuren.

[0021] Man setzt als Acylierungsmittel bevorzugt Verbindungen der allgemeinen Formel ein, in der bedeuten:

30



35

[0022] R, R₁, gleich oder verschieden: einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, alicyclischen C₁ bis C₂₀-Rest, insbesondere einen aliphatischen C₂ bis C₄-Rest, Aryl, insbesondere Phenylen.

40 [0023] Besonders geeignet ist das Anhydrid der Essigsäure.

[0024] Weitere geeignete Anhydride sind die der Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Cyclohexancarbonsäure oder Benzoesäure.

[0025] Einsetzbar sind ebenso die Anhydride der Chloressigsäure, Trihalogenessigsäure oder Trifluormethansulfonsäure, auch wenn sie nicht bevorzugt werden.

45 [0026] Das Verhältnis zwischen Ketoisophoron und Acylierungsmittel kann in weiten Bereichen variiert werden, jedoch ist ein Verhältnis KIP/Acylierungsmittel von 1 : 2 bis 1 : 3 besonders bevorzugt. Auch andere Acylierungsreagenzien wie Carbonsäurehalogenide insbesondere die den genannten Anhydriden entsprechenden Chloride, Enolester und Diketen können als Syntheseäquivalent und Ersatz für das bevorzugt verwendete Acetanhydrid eingesetzt werden.

50 [0027] Das erfindungsgemäße Verfahren kann unter die Verwendung inerter organischer Lösungsmittel durchgeführt werden. Die Konzentration der Reaktanten im Lösungsmittel hat nur einen unwesentlichen Einfluß auf das Produktbild der Umsetzung. Besonders bevorzugt arbeitet man lösungsmittelfrei, sodaß aufwendige Aufarbeitungsoperationen bzw. Recyclingen von Lösungsmittel vermieden werden.

[0028] Erfolgt die Umlagerung in Gegenwart organischer Lösungsmittel, dienen als geeignete Vertreter aliphatische und cyclische Ester, z. B. Essigsäureethylester, Essigsäurepropylester, Essigsäureisopropylester und γ-Butyrolacton; Kohlenwasserstoffe, zum Beispiel Hexan, Heptan, Toluol und Xylol; und Ketone, zum Beispiel Isobutylmethylketon, Diethylketon und Isophoron.

55 [0029] Die KIP Umlagerung findet bei Temperaturen zwischen -80 bis +150°C statt, wobei der Temperaturbereich zwischen -30 bis +50°C besonders bevorzugt ist. Bei noch höheren Temperaturen nimmt die Nebenproduktbildung auf

Kosten des Trimethylhydrochinonesters zu.

[0030] In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der entstandene Trimethylhydrochinondiester direkt aus der bei der Reaktion entstandenen Carbonsäure auskristallisiert. Es ist aber auch möglich, die Isolierung durch Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels nach Abdestillieren der freien Carbonsäure durchzuführen.

5 [0031] In einer weiteren Ausführungsform verseift man das entstandene TMHQ-Diacetat ohne Isolierung, indem man zur Rohmischung der Umlagerung Wasser zugibt. Als Verseifungskatalysator kann der gleiche Katalysator genutzt werden, der bereits für die Umlagerung von Ketoisophoron eingesetzt wurde. Die Isolierung des freien Trimethylhydrochinons erfolgt in an sich bekannter Weise durch Kristallisation aus einem geeigneten Medium.

[0032] Damit ist es gelungen, die Trimethylhydrochinonsynthese durch die Bereitstellung eines günstigen, einfach zugänglichen, gut handhabbaren Katalysatorsystems auf Basis eines Borsäurederivates und der Durchführung als Kreislaufprozess unter Recycling des Katalysators auf ein technisch durchführbares, wirtschaftliches Niveau zu heben.

[0033] Bei der erfindungsgemäßen Herstellung von 2,3,5-Trimethylhydrochinondiestern bzw. 2,3,5-Trimethylhydrochinon ergeben sich folgende wesentliche Vorteile gegenüber dem Stand der Technik:

[0034] Die Ausbeuten liegen mit einer Ausbeute von bis zu 95 % bezogen auf das eingesetzte Ketoisophoron im Bereich der höchsten Werte, die mit Trifluormethansulfonsäure als Katalysator erzielt werden können.

15 [0035] Der Katalysator hat in der Handhabung im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Super-säuren wesentliche Vorteile bezüglich Dosierung, Toxizität und Korrosivität. So kann der Katalysator durch einfaches Verrühren der Katalysatorkomponenten vor dem Einsatz hergestellt werden, oder er entsteht in situ durch sukzessive Zugabe der Komponenten zum Carbonsäureanhydrid.

20

Beispiele

Beispiel 1

25 [0036] Zu einer Lösung von 28,3 ml Acetanhydrid (=0,3 Mol) gibt man unter Rühren bei Raumtemperatur 1 g (= 5,32 mmol) eines Katalysatormischungs aus Borsäure und Oxalsäure in einem molaren Verhältnis von 1 : 2. Geht man davon aus, daß die aktive Katalysatorspezies ein 1 : 2 Gemisch aus den beiden Komponenten unter Austritt von 2 Mol-äquivalenten Wasser ist, dann hat der aktive Katalysator ein Molgewicht von 187,86 g/Mol. Dies entspricht einer Katalysatormenge von 6,62 wt% bzw. 5,32 Mol% bezogen auf eingesetztes KIP.

30 [0037] Es erfolgt ein rascher Temperaturanstieg bis auf 50°C. Danach werden während 20 min. 15,1 g KIP (= 0,1 Mol) zu dieser Lösung getropft und die Exotherme mittels Wasserbad 50 abgefangen, daß die Temperatur konstant bei 50°C gehalten wird. Nach einer Stunde Nachreaktionszeit wird auf Eiswasser gegossen, die Kristalle abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die gaschromatographische Analyse zeigt einen quantitativen Umsatz, Ausbeute und Selektivität an Trimethylhydrochinondiacetat betragen 88,2 %. Die Nebenproduktbildung beträgt nach GC ca. 11,6 % Trimethylbrenzcatechindiacetat, das mittels Kristallisation abgetrennt werden kann.

35

Beispiel 2

40 [0038] Man legt eine Mischung von 28,3 ml Acetanhydrid (= 0,3 Mol) und 0,4 g einer Katalysatormischung (= 2,12 mmol) aus Borsäure und Oxalsäure (molares Verhältnis 1 : 2) bei 30°C vor. Dies entspricht bezogen auf eingesetztes KIP einer Katalysatormenge von 2,13 Mol% und 2,63 wt%. Bei 30°C wird KIP langsam zugetropft (15,2 g = 0,1 Mol), danach in üblicher Weise aufgearbeitet. Ausbeute und Selektivität der Umsetzung betragen nach GC 90,7 %, die Nebenproduktbildung beträgt 8,8 %.

45 Beispiel 3

[0039] Man arbeitet wie unter Ausführungsbeispiel 1 beschrieben und erniedrigt die Katalysatormenge bezogen auf KIP auf 1,33 mol% (= 0,25 g einer Mischung aus Borsäure und Oxalsäure im Verhältnis 1 : 2) oder 1,64 Gew.%. Der Umsatz bei diesen Bedingungen unter Einhaltung gleicher Reaktionszeiten beträgt 39,7 %, die TMHQ-DA Selektivität beträgt 85,6 %. Nicht umgesetztes KIP kann durch geeignete verfahrenstechnische Operationen wie Destillation oder Extraktion wiedergewonnen und vom Produkt getrennt werden.

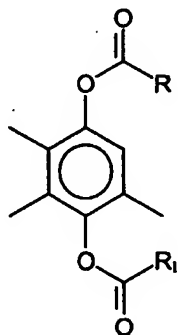
50

Beispiel 4

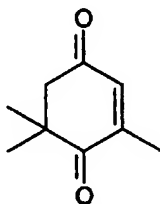
55 [0040] Man arbeitet mit 5,32 Mol% einer Katalysatormischung aus Borsäure und Oxalsäure im molaren Verhältnis 1 : 2 und führt die Umsetzung bei 10 bis 15°C durch, indem man die Exotherme, die beim Zutropfen von KIP auftritt, mit einem Eiswasserbad abfängt. Selektivität und Ausbeute an TMHQ-DA betragen nach dieser Verfahrensweise 92,9 %, die Nebenproduktausbeute beträgt 6,9 %.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Trimethylhydrochinondiestern



durch Umsetzung von 2,6,6-Trimethyl-cyclohex-2-en-1,4-dion (Ketoisophoron oder KIP)



mit einem Acylierungsmittel in Gegenwart katalytischer Mengen einer Protonensäure,

dadurch gekennzeichnet,

daß man als sauren Katalysator ortho-Borsäure und/oder Borsäureanhydrid oder einem Borsäuretriester einerseits und eine oder mehrere Carbonsäure(n), ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxycarbonsäuren, der Di- oder Tricarbonsäuren, die gegebenenfalls auch Hydroxygruppen enthalten, andererseits einsetzt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß man Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel



R_3 : Aryl, insbesondere Phenylen, Naphtylen, $(\text{CH}_2)_m$, wobei m eine ganze Zahl von 0-20 darstellt, insbesondere eine ganze Zahl von 0-4, oder $(\text{CH}_2)_m(\text{CHX})_o$, wobei o einer ganzen Zahl von 1 bis 5 entspricht, mit X: OH, H oder $(\text{CH}_2)_p-(\text{CX})(\text{COOH})-(\text{CH}_2)_p$ mit p = 1 bis 3 oder Alkenyl mit C_2 bis C_6

einsetzt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß man Hydroxysäuren der allgemeinen Formel

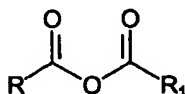


einsetzt, in der bedeuten:

R_2 : Aryl, insbesondere Phenylen, Naphtyl, jeweils durch OH substituiert, $\text{HO}-(\text{CH}_2)_o$, $\text{CH}_3(\text{CHOH})_n(\text{CH}_2)_m$ - wobei

- m eine ganze Zahl von 0 bis 20, insbesondere 0 bis 8 darstellt, und
 n: eine ganze Zahl von 1 bis 5, insbesondere 1 bis 4,
 o: eine ganze Zahl von 1 bis 6.

- 5 4. Verfahren gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
 daß man eine Hydroxygruppen-haltige Aminosäure einsetzt, insbesondere Serin oder Threonin.
- 10 5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1, 2 und 3,
dadurch gekennzeichnet,
 daß man eine Mischung aus ortho-Borsäure und Oxalsäure oder Salicylsäure als Katalysator einsetzt.
- 15 6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
 daß man eine Mischung aus ortho-Borsäure einerseits und Oxalsäure, Salicylsäure, Weinsäure oder Zitronensäure andererseits in einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise 1 : 2 bis 1 : 5, als Katalysator einsetzt.
- 20 7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
 daß man eine Mischung aus dem Bor-haltigen Bestandteil und einer oder mehrerer der genannten Carbonsäuren in einer Menge von 0,1 bis 10 mol%, bezogen auf das eingesetzte Ketoisophoron, einsetzt.
- 25 8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
 daß man ein Acylierungsmittel der allgemeinen Formel



einsetzt, in der bedeuten:

- 35 R, R₁, gleich oder verschieden: einen, gegebenenfalls substituierten aliphatischen, alicyclischen C₁ bis C₂₀-Rest, insbesondere einen aliphatischen C₂ bis C₄-Rest, Aryl, insbesondere Phenylen.
- 40 9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
 daß man als Acylierungsmittel ein Carbonsäurechlorid einsetzt.
- 45 10. Verfahren gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
 daß man den entstandenen Trimethylhydrochinondiester ohne vorherige Isolierung, gegebenenfalls nach destillativer Entfernung von nicht umgesetztem Acetanhydrid und entstandener Essigsäure, durch Zugabe von Wasser und/oder verdünnter Säure verseift und das entstandene TMHQ isoliert oder für Folgeumsetzungen ohne Isolierung weiter einsetzt.
- 50 11. Verfahren gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
 daß man als Säure eine Verbindung der allgemeinen Formeln (I) und (II) einsetzt.
- 55 12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
 daß man das Verfahren kontinuierlich durchführt, indem man die katalytisch wirksamen Säuren durch Extraktion mit einem polaren Lösungsmittel abtrennt und nach der Aufarbeitung wieder einsetzt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 10 1759

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D, A	DE 21 49 159 A (EASTMAN KODAK CO.) 6. April 1972 (1972-04-06) * Seite 6; Ansprüche 1,5 *	1-12	C07C67/00 C07C69/017 C07C69/16
A	EP 0 850 910 A (DAICEL CHEM) 1. Juli 1998 (1998-07-01) * Spalte 2 - Spalte 3; Ansprüche 1,7,8 *	1-12	
A	EP 0 850 912 A (DAICEL CHEM) 1. Juli 1998 (1998-07-01) * Spalte 2 - Spalte 3; Ansprüche 4,8 *	1-12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C07C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abchlußdatum der Recherche 16. März 2000	Prüfer Arias-Sanz, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (PUB03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 1759

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

16-03-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 2149159	A	06-04-1972	US	T900015 I	25-07-1972
EP 0850910	A	01-07-1998	CN	1186065 A	01-07-1998
			JP	10237020 A	08-09-1998
			US	5908956 A	01-06-1999
EP 0850912	A	01-07-1998	CN	1186066 A	01-07-1998
			JP	10237019 A	08-09-1998
			US	5955628 A	21-09-1999

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82